



## Comportement rhéologique de SBR pur et chargé en noir de carbone

Alice Crié, Claire Dubrocq-Baritaud, Vincent Pélissier, Rudy Valette, Bruno Vergnes

### ► To cite this version:

Alice Crié, Claire Dubrocq-Baritaud, Vincent Pélissier, Rudy Valette, Bruno Vergnes. Comportement rhéologique de SBR pur et chargé en noir de carbone. 46ème Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Oct 2011, Nancy, France. 4 p. hal-00675585

**HAL Id: hal-00675585**

**<https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00675585>**

Submitted on 1 Mar 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Comportement rhéologique de SBR pur et chargé en noir de carbone

A. Crié <sup>1,2</sup>, C. Baritaud <sup>2</sup>, V. Pélissier <sup>2</sup>, R. Valette <sup>1</sup>, B. Vergnes <sup>1</sup>

<sup>1</sup> MINES ParisTech, CEMEF, UMR CNRS 7635, BP 207, 06904 Sophia Antipolis

<sup>2</sup> Michelin, Centre de Technologie Europe, 63040 Clermont Ferrand

**Résumé :** nous avons utilisé un rhéomètre capillaire pour étudier le comportement en écoulement d'un caoutchouc synthétique SBR (copolymère de styrène et de butadiène). Cette étude est réalisée dans une gamme de température allant de 90°C à 50°C, sur un SBR pur et un SBR chargé de noir de carbone (33% en masse). Différents diamètres de capillaires ont été utilisés (2, 3 et 4 mm) pour des rapports de  $L/D$  de 0, 4, 8 et 16. On remarque, pour les deux matériaux, l'existence d'une contrainte critique, au-delà de laquelle le comportement est différent. Cette contrainte ne dépend pas de la température et vaut entre 0,38 et 0,36 MPa pour le SBR pur et entre 0,53 et 0,56 MPa pour le SBR chargé. Au-delà de cette contrainte, il existe un glissement à la paroi que l'on a quantifié pour le SBR chargé.

**Mots clés :** rhéologie, élastomères, noir de carbone, rhéométrie capillaire, glissement.

## 1. Introduction

Les mélanges SBR utilisés pour la fabrication des pneumatiques sont extrudés à des températures comprises entre l'ambiante et 90°C. Pour maîtriser ce procédé d'extrusion, il est important de connaître le comportement de ces matériaux dans cette gamme de températures. C'est pourquoi nous avons effectué une caractérisation rhéologique d'un SBR pur et d'un SBR chargé en noir de carbone entre 90°C et 50°C.

## 2. Matériaux et Méthodes

Les matériaux de l'étude sont un SBR pur et un SBR chargé, à 33% en masse, de noir de carbone. Le SBR est un copolymère du styrène et du butadiène et appartient à la famille des caoutchoucs synthétiques.

Le SBR utilisé ici a des masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et en poids ( $M_w$ ) valant respectivement 136 500 g/mol et 273 200 g/mol. L'indice de polymolécularité est de 2,0.

Le noir de carbone utilisé est le N234, avec une surface spécifique CTAB de 124 m<sup>2</sup>/g et une structure DBP de 125 mL/100g.

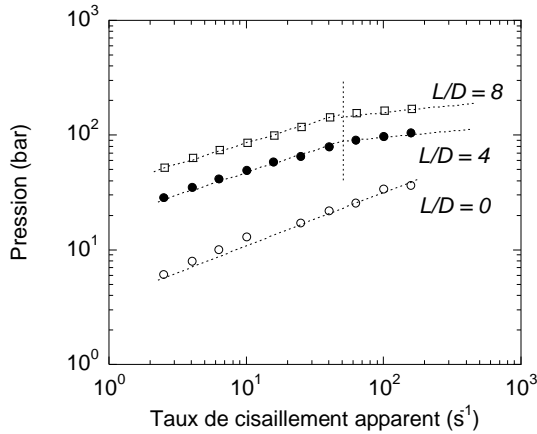
Le rhéomètre capillaire utilisé, le Rhéoplast<sup>®</sup>, est un rhéomètre capillaire à pré-cisaillement. La matière est pré-cisaillée à un taux de cisaillement apparent d'environ 1 s<sup>-1</sup> pendant une durée de 60 s. Les filières utilisées ont un angle d'entrée de 90° et sont de différents diamètres (2, 3 ou 4 mm) et de rapports de  $L/D$  de 0, 4, 8 et 16. Ainsi, une large gamme de taux de cisaillement apparent peut être balayée (de 0.3 à 160 s<sup>-1</sup>).

## 3. Résultats et discussion

Les courbes d'écoulement sont réalisées pour chacun des matériaux à chaque température d'essais. Des superpositions temps-température seront ensuite effectuées.

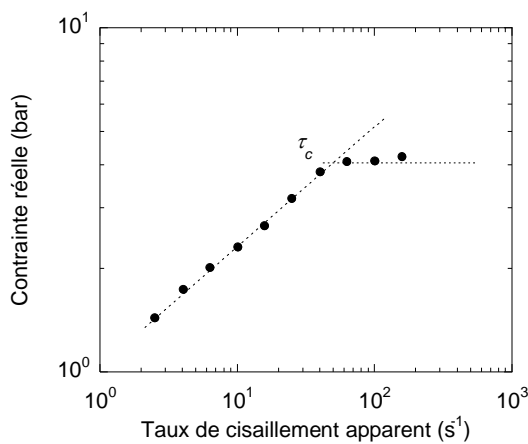
### 3.1 Résultats pour le SBR pur

La pression augmente avec le taux de cisaillement et est d'autant plus importante que la longueur du capillaire est grande (Fig. 1). Un changement de pente apparaît pour un taux de cisaillement d'environ 50 s<sup>-1</sup> (à la température de 90°C) pour les rapports  $L/D$  de 4, 8 et 16. Elle est peu visible pour la longueur nulle. Cette rupture de pente a aussi été observée par Gierlowski et al. [1] sur le même type de matériau.

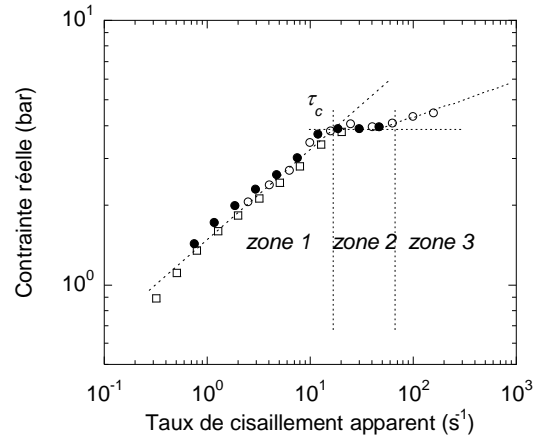


**Fig. 1 :** Evolution de la pression en fonction du taux de cisaillement pour les différentes longueurs (SBR pur, diamètre 2 mm, 90°C)

La rupture de pente se retrouve, pour le même taux de cisaillement apparent, sur la courbe d'évolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent (Fig. 2). Cette rupture correspond à une contrainte critique  $\tau_c$  d'environ 0,38 MPa. Le matériau change donc de comportement au cours de son écoulement. En fait, ce comportement est caractéristique de celui d'un polymère linéaire, pour lequel l'évolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent peut être classiquement divisée en 3 zones [2] (Fig. 3) : une première zone, où la contrainte augmente, puis, à la contrainte critique, la rupture de pente suivie d'un plateau (zone 2) et enfin une zone 3 où une légère reprise des contraintes a lieu.



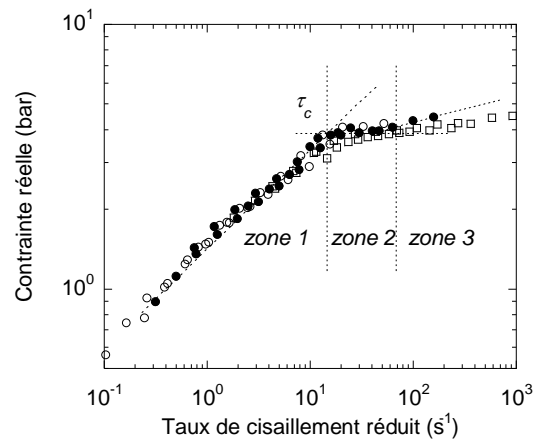
**Fig. 2 :** Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent (SBR pur, diamètre 2 mm, 90°C)



**Fig. 3 :** Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent (SBR pur, diamètres 2 mm ( $\square$ ), 3 mm ( $\triangle$ ) et 4 mm ( $\circ$ ), 70°C)

On constate Fig. 3 que les points expérimentaux correspondant aux différents diamètres sont quasiment superposés en zone 1, ce qui exclut la présence de glissement.

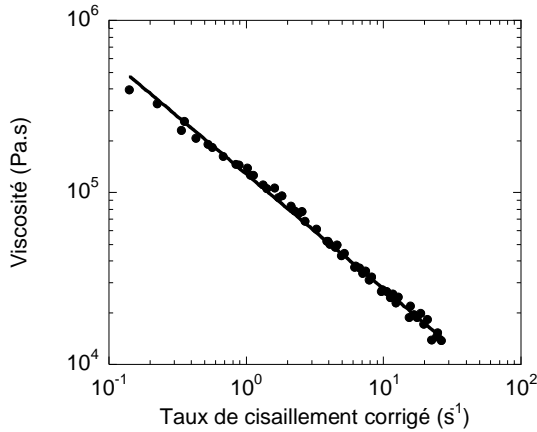
Ce comportement est observé pour les différentes températures. Une superposition temps-température peut être effectuée afin d'obtenir le comportement du SBR pur sur une large gamme de taux de cisaillement (Fig. 4).



**Fig. 4 :** Superposition temps-température pour le SBR pur ( $T_{ref} = 70^\circ C$ ,  $\square = 90^\circ C$ ,  $\triangle = 70^\circ C$ ,  $\circ = 50^\circ C$ )

La contrainte critique ne semble pas dépendre de la température, mais est atteinte pour des taux de cisaillement critiques  $\dot{\gamma}_c$  d'autant plus faibles que la température est basse.

En réalisant un dépouillement classique en zone 1, on obtient la courbe de viscosité (Fig. 5) et on peut déterminer les paramètres de la loi rhéologique.



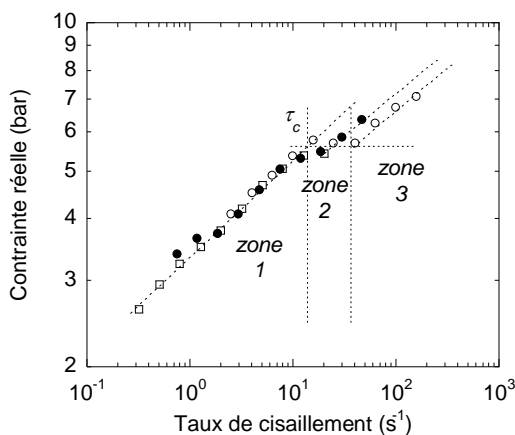
**Fig. 5 :** Courbe de viscosité pour le SBR pur ( $T_{ref} = 70^\circ\text{C}$ )

En première approximation, on peut utiliser une loi puissance afin de décrire l'évolution de la viscosité. Les valeurs de consistance et d'indice de pseudo-plasticité valent respectivement 0,36 et 125 000  $\text{Pa.s}^m$  à  $70^\circ\text{C}$ . La thermodépendance est décrite par une loi d'Arrhenius, avec une énergie d'activation de 54 000 J/mol.

Après la contrainte critique, il y a glissement à la paroi, mais les données expérimentales sont ici insuffisantes pour permettre une exploitation correcte des résultats.

### 3.2 Résultats pour le SBR chargé

On observe, pour le SBR chargé, un comportement similaire à celui obtenu avec le SBR pur. L'évolution de la pression avec le taux de cisaillement apparent est du même type et le matériau présente une courbe d'écoulement à trois zones (Fig. 6), comme déjà observé par Gierlowski et al. [1] pour un SBR chargé à 40 pce de silice.



**Fig. 6 :** Evolution de la contrainte réelle en fonction du taux de cisaillement apparent (SBR chargé, diamètres 2 mm ( $\square$ ), 3 mm ( $\circ$ ) et 4 mm ( $\triangle$ ),  $70^\circ\text{C}$ )

Les différences entre les deux matériaux sont les valeurs de la contrainte critique, comprise entre 0,53 et 0,56 MPa pour le SBR chargé, et les taux de cisaillement critiques pour lesquels apparaît la rupture de pente (Tableau 1).

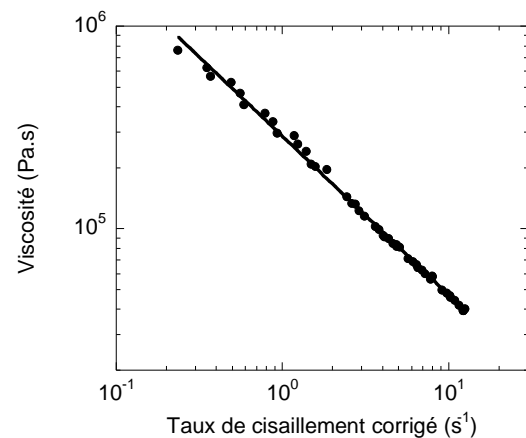
| Température | $90^\circ\text{C}$ | $70^\circ\text{C}$ | $50^\circ\text{C}$ |
|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| SBR pur     | 50                 | 12                 | 4                  |
| SBR chargé  | 40                 | 10                 | 3                  |

**Tableau 1 :** Comparaison des valeurs des taux de cisaillements critiques pour le SBR pur et pour le SBR chargé

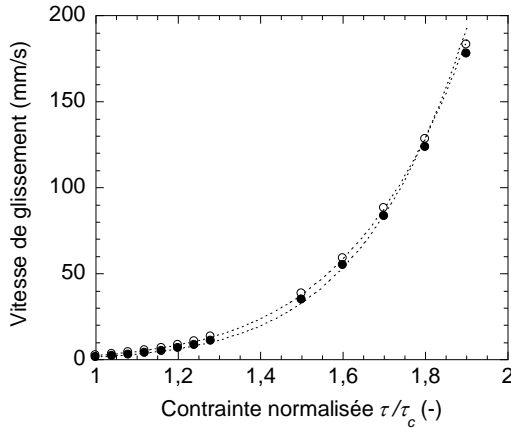
Comme pour le SBR pur, l'étude des courbes d'écoulement se fera en deux parties : dépouillement classique de la zone 1 pour obtenir la courbe de viscosité (Fig. 7) et dépouillement de la zone 3 pour obtenir la vitesse de glissement. Différentes méthodes existent pour déterminer cette vitesse de glissement, en utilisant plusieurs géométries d'écoulement [3] (par exemple, différents diamètres de capillaires) ou en utilisant des états de surface différents [4, 5]. Ici, on calcule la vitesse de glissement  $V_g$  en considérant, à contrainte identique, la différence de taux de cisaillement entre le prolongement de la zone 1 ( $\dot{\gamma}_1$ ) et la zone 3 ( $\dot{\gamma}_2$ ):

$$V_g = \frac{4}{R}(\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_1) \quad (1)$$

Cette expression fait a priori intervenir une dépendance du rayon du capillaire, mais on peut voir sur la Fig. 8 qu'elle est négligeable, en tous cas à  $70^\circ\text{C}$ .



**Fig. 7 :** Courbe de viscosité pour le SBR chargé ( $T_{ref} = 70^\circ\text{C}$ )



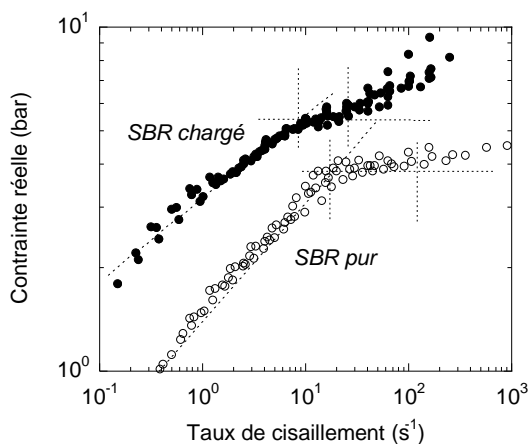
**Fig. 8 :** Evolution de la vitesse de glissement pour le SBR chargé (70°C, diamètres 2 mm (□) et 3 mm (□))

Comme pour le SBR pur, la loi puissance est utilisée afin de décrire l'évolution de la viscosité. Les valeurs de consistance et d'indice de pseudoplasticité valent respectivement 0,23 et 287 000 Pa.s<sup>m</sup>. La vitesse de glissement est également traduite par une loi puissance :

$$V_g = \alpha \left( \frac{\tau}{\tau_c} \right)^\beta \quad (2)$$

où  $\tau_c$  est la contrainte critique et  $\alpha$  et  $\beta$  deux paramètres. A 70°C, on obtient  $\alpha = 2$  mm/s et  $\beta = 7,1$ .

Enfin, la Figure 9 compare le comportement des deux matériaux à 70°C. Le SBR chargé est bien sûr plus visqueux que le SBR pur, avec une zone de transition plus étroite.



**Fig. 9 :** Comparaison de l'évolution de la contrainte réelle avec le taux de cisaillement apparent pour le SBR pur et le SBR chargé (70°C)

#### 4. Conclusion et perspectives

Une caractérisation du comportement rhéologique de SBR pur et chargé en noir de carbone a été réalisée dans une gamme de température basse (entre 90°C et 50°C). Elle montre que le comportement des deux matériaux est similaire, avec trois zones distinctes : une zone 1 d'écoulement classique, suivie d'un plateau (zone 2) et enfin une troisième zone où existe un glissement à la paroi. La transition entre les zones 1 et 2 a lieu pour un taux de cisaillement apparent d'autant plus faible que la température est basse. Ces mesures permettent d'établir, pour chaque matériau, les courbes de viscosité et les lois de glissement correspondantes.

#### 5. Références

- [1] M. Gierlowski, C. Peiti, B. Vergnes, *Flow instabilities of pure SBR and SBR compounds*, Proceedings European Congress on Rheology, Erlangen (2002).
- [2] L. Robert, Y. Demay, B. Vergnes, *Stick-slip flow of high density polyethylene in a transparent slit die investigated by laser Doppler velocimetry*, Rheol. Acta, 43, 89-98 (2004).
- [3] M. Mooney, *Explicit formulas for slip and fluidity*, Trans. Soc. Rheol, 2, 210-222 (1931).
- [4] P. Mourniac, J.F. Agassant, B. Vergnes, *Determination of wall slip velocity in the flow of rubber compounds*, Rheol. Acta, 31, 565-574 (1992).
- [5] N. El Kissi, S. Nigen, F. Pignon, *Glissement et rhéométrie*, Rhéologie, 10, 13-39 (2006).

#### Remerciements

Nous remercions la société Michelin pour avoir financé cette étude et en avoir autorisé la publication des résultats.